

99)

**PHTHALOCYANINE CRYSTAL MIXTURE, ITS PRODUCTION, AND
ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR MADE USING THE SAME****Publication number:** JP6234937**Publication date:** 1994-08-23**Inventor:** TAKIMOTO HITOSHI; HONGO KAZUYA**Applicant:** FUJI XEROX CO LTD**Classification:****- international:** C09B67/10; C09B67/20; C09B67/50; G03G5/06;
C09B67/00; G03G5/06; (IPC1-7): G03G5/06;
C09B67/50; C09B67/10; C09B67/20**- european:****Application number:** JP19930044313 19930210**Priority number(s):** JP19930044313 19930210**Report a data error here****Abstract of JP6234937**

PURPOSE: To provide a phthalocyanine crystal mixture having a high sensitivity and good electrophotographic characteristics and excellent in dispersibility in a fixing resin, its production method, and an electrophotographic photoreceptor made using the crystal and excellent in sensitivity, potential retention, and image quality characteristics. **CONSTITUTION:** The mixture comprises gallium halide phthalocyanine and nonmetal phthalocyanine, has strong diffraction peaks at least at 7.4 deg., 9.1 deg., 16.6 deg., 17.3 deg., 22.2 deg., and 28.6 deg. of Bragg angle (2theta+ or -0.2 deg.) with the CuKa characteristic X-ray, is produced by mechanically grinding gallium halide phthalocyanine, mixing it with nonmetal phthalocyanine, and treating the mixture with a solvent or by mixing the two phthalocyanines with each other, mechanically grinding the mixture, and treating it with the solvent, and is used as a charge-generating material.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

This Page Blank (uspto)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-234937

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B 67/50	Z	7306-4H		
67/10		7306-4H		
67/20	G	7306-4H		
	B	7306-4H		
// G 0 3 G 5/06	3 7 1	9221-2H		

審査請求 未請求 請求項の数 4 FD (全 8 頁)

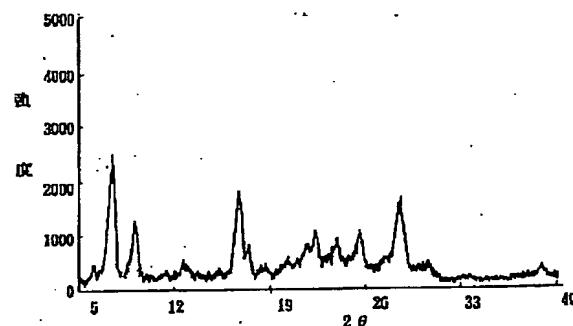
(21)出願番号	特願平5-44313	(71)出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂三丁目3番5号
(22)出願日	平成5年(1993)2月10日	(72)発明者	滝本 整 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72)発明者	本郷 和哉 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(74)代理人	弁理士 渡部 剛

(54)【発明の名称】 フタロシアニン混合結晶、その製造方法および得られた混合結晶を用いた電子写真感光体

(57)【要約】

【目的】 高感度で良好な電子写真特性を示し、接着樹脂中での分散性に優れたフタロシアニン混合結晶、その製造方法およびその混合結晶を用いた感度特性、電位保持性および画質特性が優れた電子写真感光体を提供する。

【構成】 フタロシアニン混合結晶は、ハロゲン化ガリウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとからなり、Cu K α 特性X線に対するプラグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の少なくとも 7.4° 、 9.1° 、 16.6° 、 17.3° 、 22.2° および 28.6° に強い回折ピークを有し、ハロゲン化ガリウムフタロシアニンを機械的に粉碎した後、無金属フタロシアニンと混合し、溶剤を用いて処理するか、またはハロゲン化ガリウムフタロシアニンを無金属フタロシアニンと混合し、機械的に粉碎した後、溶剤を用いて処理することにより製造される。該フタロシアニン混合結晶は、電荷発生材料として使用される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハロゲン化ガリウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとからなり、CuK_a特性X線に対するプラグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の少なくとも7.4°、9.1°、16.6°、17.3°、22.2°および28.6°に強い回折ピークを有するフタロシアニン混合結晶。

【請求項2】 ハロゲン化ガリウムフタロシアニンを機械的に粉碎した後、無金属フタロシアニンと混合し、溶剤を用いて処理することを特徴とする請求項1記載のフタロシアニン混合結晶の製造方法。

【請求項3】 ハロゲン化ガリウムフタロシアニンを無金属フタロシアニンと混合し、機械的に粉碎した後、溶剤を用いて処理することを特徴とする請求項1記載のフタロシアニン混合結晶の製造方法。

【請求項4】 導電性支持体上に請求項1のフタロシアニン混合結晶を含有する感光層を設けてなることを特徴とする電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ハロゲン化ガリウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとの混合結晶、その製造方法および得られた混合結晶を用いた電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、フタロシアニンは、塗料、印刷インキ、触媒或いは電子材料として有用な材料であり、特に近年は、その優れた光導電性を利用した電子写真感光材料、光記録用材料および光電変換材料として広範に検討がなされている。一般に、フタロシアニン化合物は、製造方法、処理方法の違いにより、多数の結晶型を示すことが知られており、この結晶型の違いは、フタロシアニンの光電変換特性に大きな影響を及ぼすことが知られている。

【0003】 フタロシアニン化合物の結晶型については、例えば、無金属フタロシアニンについてみると、 α 型、 β 型、 γ 型、 χ 型等の結晶型が知られており、結晶構造により熱安定性や半導体特性、光導電特性などの相違があり、これ等の結晶構造の中では、斜方晶系の β 型が最も安定であり、他の結晶形のものは、加熱や長時間の放置などにより、 β 型の無金属フタロシアニンに容易に転移する。

【0004】 この β 型の無金属フタロシアニンは、熱安定性に優れるが、光導電性が悪いので、電子写真感光体用の電荷発生材料としては適さない。一方、特公昭44-14106号公報、特公昭49-4338号公報および特開平4-227768号公報に記載されている χ 型無金属フタロシアニンは、他の結晶型の無金属フタロシアニンに比べて良好な電子写真特性を示し、結着樹脂中の分散性にも優れているが、感度の点で未だ不十分である。

ある。これに対して、特開平3-116630号公報には、幾つかの高感度のハロゲン化ガリウムフタロシアニン新規結晶型が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、該ハロゲン化ガリウムフタロシアニンは、結着樹脂中の分散性が悪く、分散液の安定性に問題があり、画質上もカブリや黒点等の欠陥を生じるため、実用に供することができないという問題点がある。本発明は、従来技術の上記のような問題点を解消するためになされたものである。すなわち、本発明の目的は、高感度で良好な電子写真特性を示し、結着樹脂中の分散性に優れたフタロシアニン混合結晶およびその製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、感度特性、電位保持性および画質特性が優れた電子写真感光体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、鋭意研究を重ねた結果、ハロゲン化ガリウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとからなるフタロシアニン混合結晶を電荷発生材料として使用することにより、上記目的を達成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明のフタロシアニン混合結晶は、ハロゲン化ガリウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとからなり、CuK_a特性X線に対するプラグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の少なくとも7.4°、9.1°、16.6°、17.3°、22.2°および28.6°に強い回折ピークを有することを特徴とする。

【0007】 また、本発明のフタロシアニン混合結晶の製造方法は、ハロゲン化ガリウムフタロシアニンを機械的に粉碎した後、無金属フタロシアニンと混合し、溶剤を用いて処理するか、またはハロゲン化ガリウムフタロシアニンを無金属フタロシアニンと混合し、機械的に粉碎した後、溶剤を用いて処理することを特徴とする。

【0008】 さらに、本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に上記フタロシアニン混合結晶を含有する感光層を設けてなることを特徴とする。

【0009】 本発明のフタロシアニン混合結晶は、ハロゲン化ガリウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとからなるものであって、CuK_a特性X線に対するプラグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の少なくとも7.4°、9.1°、16.6°、17.3°、22.2°および28.6に強い回折ピークを有するものである。具体的には、例えば、CuK_a特性X線に対するプラグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の少なくとも7.4°、9.1°、16.6°、17.3°、22.2°、25.5°、28.3°および28.6に強い回折ピークを有するもの、少なくとも7.4°、9.1°、16.6°、17.3°、22.2°、28.3°および28.6に強い回折ピークを有するものおよび少なくとも7.4°、

9. 1°、16. 6°、17. 3°、22. 2°、25. 5°および28. 6に強い回折ピークを有するものあげることができる。

【0010】本発明のフタロシアニン混合結晶は、ハロゲン化ガリウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとを用いて製造することができる。原料として使用されるハロゲン化ガリウムフタロシアニンおよび無金属フタロシアニンとしては、如何なる結晶型を有するものでもよいが、特にX型無金属フタロシアニンを使用した場合に、得られるフタロシアニン混合結晶が優れた電子写真特性を付与する電荷発生材料となるので好ましい。

【0011】これらのハロゲン化ガリウムフタロシアニンおよび無金属フタロシアニンは、公知の方法で製造することができる。例えば、ハロゲン化ガリウムフタロシアニンは、トリハロゲン化ガリウムとo-フタロジニトリルあるいはジイミノイソインドリンとを、適当な溶媒中で反応させる方法により製造できる。

【0012】また、無金属フタロシアニンは、例えば、o-フタロジニトリルを強塩基触媒の存在下で、適当な溶媒を用いて反応させることにより製造できる。得られた無金属フタロシアニンは、酸、アルカリ洗浄またはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等のエーテル類、2-エトキシエタノール、ジグライム、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ビリジン、モルホリン、キノリン等の電子供与性の溶媒等で洗浄処理して用いることが好ましい。X型無金属フタロシアニンを得る場合には、公知の方法で結晶化することにより製造することができる。

【0013】本発明の上記X線回折スペクトルを有するハロゲン化ガリウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとからなるフタロシアニン混合結晶は、予め機械的に粉碎したハロゲン化ガリウムフタロシアニンを、適当な比率で無金属フタロシアニンと混合し、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、ベンゼン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等のエーテル類等の有機溶剤、あるいはこれ等有機溶剤と水との混合溶剤を用いて処理することにより得られる。

【0014】また、本発明のフタロシアニン混合結晶は、ハロゲン化ガリウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとを混合し、機械的に粉碎した後、上記溶剤を用いて処理することによっても製造することができる。

【0015】機械的に粉碎する方法としては、ボールミル、乳鉢、サンドミル、ニーダー、遊星ボールミル、振

動ミル、アトライター等を使用する方法が採用することができる。粉碎に際して、食塩、芒硝などの磨碎助剤を用いることにより、効率的に粒径の整った結晶に転移させることができる。磨碎助剤は、顔料に対し、0. 5～20倍、特に1～20倍用いることが好ましい。本発明のハロゲン化ガリウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとからなるフタロシアニン混合結晶において、ハロゲン化ガリウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとの配合比（重量比）は、10:1～1:10が好ましい。

【0016】次に、本発明の電子写真感光体について説明する。本発明において、上記導電性支持体としては、電子写真感光体として使用することが可能なものならば、如何なるものも使用することができる。具体的には、アルミニウム、ニッケル、クロム、ステンレス鋼等の金属類の他に、アルミニウム、チタニウム、ニッケル、クロム、ステンレス鋼、金、バナジウム、酸化スズ、酸化インジウム、ITO等の薄膜を被覆したプラスチックフィルムなど、あるいは導電性付与剤を塗布または含浸させた紙、プラスチックフィルムなどがあげられる。これらの導電性支持体は、ドラム状、シート状、プレート状等、適宜の形状のものとして使用されるが、これらに限定されるものではない。さらに必要に応じて、導電性支持体の表面は画質に影響のない範囲で各種の処理を行ってもよく、例えば、表面の酸化処理や薬品処理、および着色処理等または砂目立て等の乱反射処理等を行うことができる。

【0017】本発明において、導電性支持体と電荷発生層の間に必要に応じて下引層を設けてもよい。この下引層は、積層構造からなる感光層の帯電時において、導電性支持体から感光層への電荷の注入を阻止するとともに、感光層を導電性支持体に対して、一体的に接着保持させる接着層としての作用、あるいは場合によっては、導電性支持体からの光の反射を防止する作用等を示す。

【0018】下引層に用いる樹脂は、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、ニトロセルロース、カゼイン、ゼラチン、ポリグルタミン酸樹脂、澱粉、スターチアセテート、アミノ澱粉、ポリアクリル酸樹脂、ポリアクリルアミド樹脂等の接着樹脂の他に、ジルコニウムキレート化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物等の有機ジルコニウム化合物、チタニルキレート化合物、チタニルアルコキシド化合物等の有機チタニル化合物、シランカップリング剤などの公知の材料を用いることができる。下引層の形成は、電子写真感光体の製造において用いられる公知の塗

布法により行うことができる。膜厚は、0.01~1.0 μm、好ましくは0.05~2 μmに設定される。

【0019】導電性支持体の上に設けられる感光層は、電荷発生材料および電荷輸送材料が分散した単層の分散型のもの、および電荷発生層と電荷輸送層とに機能分離された積層型のものいずれであってもよいが、積層型のものの方が好ましい。また、積層型の場合、電荷発生層と電荷輸送層との積層順序は、いずれが上層であってもよい。

【0020】以下においては、感光層が積層構造のものについて主として説明する。電荷発生層は、電荷発生材料を結着樹脂に分散させてなるもので、電荷発生材料としては、CuKa特性X線に対するプラグ角(2θ±0.2°)の少なくとも7.4°、9.1°、16.6°、17.3°、22.2°、25.5°、28.3°および28.6°に強い回折ピークを有するハロゲン化ガリウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとからなるフタロシアニン混合結晶が用いられる。

【0021】結着樹脂としては、広範囲な絶縁性樹脂から選択することができる。また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルビレン、ポリシラン等の有機光導電性ポリマーから選択することもできる。好ましい結着樹脂としては、ポリビニルブチラール樹脂、ポリアリレート樹脂(ビスフェノールAとフタル酸の重総合体等)、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルビリジン樹脂、セルロース樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂等の絶縁性樹脂をあげることができるが、これらに限定されるものではない。また、これらの結着樹脂は、単独または2種以上混合して用いることができる。

【0022】本発明において、フタロシアニン混合結晶と結着樹脂の配合比(重量比)は、10:1~1:10の範囲が好ましい。また、上記成分を用いて分散させる方法としては、ボールミル分散法、アトライタ分散法、サンドミル分散法等の通常の方法を採用することができが、この際、分散によって前記フタロシアニン混合結晶の結晶型が変化しない条件を用いることが必要である。ちなみに、本発明では、実施した前記の分散法のいずれについても分散前と結晶型が変化していないことが確認されている。さらにこれらの分散の際、粒子を0.5 μm以下、好ましくは0.3 μm以下、さらに好ましくは0.15 μm以下の粒子サイズに微細化することが有効である。

【0023】また、これらの分散用いる溶剤としては、メタノール、エタノール、n-ブロバノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シ

クロヘキサン、酢酸メチル、酢酸n-ブチル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、クロロホルム等の通常の有機溶剤を単独または2種以上混合して用いることができる。また、電荷発生層を設けるときに用いる塗布方法としては、ブレードコーティング法、ワイバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアーナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を用いることができる。電荷発生層の厚みは、一般的には、0.1~5 μm、好ましくは0.2~2.0 μmが適当である。

【0024】電荷輸送層は、電荷輸送材料を適當な結着樹脂中に含有させて形成されている。電荷輸送材料としては、アミノ系化合物、ヒドロゾン化合物、ピラゾリン化合物、オキサゾール化合物、オキサジアゾール化合物、スチルベン化合物、カルバゾール化合物、ベンジジン化合物等如何なる公知の材料も用いることができる。また、これ等電荷輸送材料は、単独或いは2種以上を混合して用いることができる。

【0025】電荷輸送層に用いる結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、シリコーン樹脂、シリコーン-アルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、スチレン-アルキッド樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール等の公知の樹脂があげられるが、これらに限定されるものではない。これらの結着樹脂は、単独あるいは2種以上混合して用いることができる。電荷輸送材料と結着樹脂との配合比(重量比)は10:1~1:5の範囲が好ましい。

【0026】電荷輸送層を形成する際に用いる溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、アセトン、2-ブタノン等のケトン類、塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素類、テトラヒドロフラン、エチルエーテル等の環状もしくは直鎖状のエーテル類等の通常使用される有機溶剤があげられ、これらは単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0027】塗布方法としては、電荷発生層を形成する際に用いられる公知の方法が使用することができる。また、電荷輸送層の厚みは、一般的には、5~50 μm、好ましくは10~30 μmが適当である。

【0028】また、複写機中で発生するオゾンや酸化性ガス、あるいは光、熱による感光体の劣化を防止する目的で、感光層中に酸化防止剤、光安定剤、熱安定剤等の添加剤を添加することができる。例えば、酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、バ

ラフェニレンジアミン、アリールアルカン、ハイドロキノン、スピロクロマン、スピロインダンノンおよびそれらの誘導体、有機硫黄化合物、有機燐化合物等があげられる。

【0029】光安定剤の例としては、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール、ジチオカルバメート、テトラメチルビペリジン等の誘導体があげられる。また、感度の向上、残留電位の低減、繰り返し使用時の疲労低減等を目的として、少なくとも1種の電子受容性物質を含有させることができる。具体的には、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブロム無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラブロム無水フタル酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、o-ジニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、クロラニル、ジニトロアントラキノン、トリニトロフルオレノン、ピクリン酸、o-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、フタル酸等をあげることができる。これらのうち、フルオレノン系、キノン系やC1、CN、NO₂等の電子吸引性置換基を有するベンゼン誘導体が特に好ましい。

【0030】単層型電子写真感光体の場合には、感光層構成材料として、上記電荷発生材料と電荷輸送材料および結着樹脂、更には必要に応じて上記酸化防止剤、光安定剤等の添加剤を用いる。電荷発生材料の使用量は、結着樹脂100重量部に対して、2～20重量部、好ましくは、3～15重量部である。また、電荷輸送材料と結着樹脂の配合割合（重量比）は、60：40～30：70の範囲で使用することが好ましい。感光層の形成は、上記材料を必要に応じて前記電荷輸送層を形成する場合に例示した溶剤に均一に溶解または分散させた後、上記の塗布方法によって塗布し、乾燥することにより行うことができる。膜厚は、5～50μm、好ましくは10～25μmである。

【0031】さらに必要に応じて、電荷輸送層の上に保護層を設けてもよい。この保護層は、積層構造からなる感光層の帶電時の電荷輸送層の化学的変質を防止するとともに、感光層の機械的強度を改善する作用を有する。保護層は、導電性材料を適当なバインダーの中に含有させて形成されている。導電性材料としては、N、N'ジメチルフェロセンなどのメタロセン化合物、N、N'ジフェニル-N、N'—ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン等の芳香族アミン化合物、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化チタン、酸化インジウム、酸化スズ-酸化アンチモン等の金属酸化物等の材料を用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0032】また、保護層に用いる結着樹脂としては、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルケトン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアクリルアミド樹脂等など公知の樹脂を用いることがで

きる。保護層は、その電気抵抗が10⁹～10¹¹Ω·cmとなるように構成することが好ましい。電気抵抗が10¹¹Ω·cm以上になると残留電位が上昇しカブリの多い複写物となってしまい、また、10⁹Ω·cm以下になると、画像のボケ、解像力の低下が生じてしまう。また、保護層は、像露光に用いられる光の透過を実質上妨げないように構成されなければならない。保護層の膜厚は、0.5～20μm、好ましくは1～10μmが適当である。

【0033】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、合成例および実施例において、「部」は、「重量部」を意味する。

【0034】合成例1

1,3-ジイミノイソインドリン30部および三塩化ガリウム9、1部をキノリン230部中に添加し、窒素気流下に200℃において3時間反応させた後、生成物を濾過し、N、N-ジメチルホルムアミドおよびメタノールで洗浄し、次いで、湿ケーキを乾燥してクロロガリウムフタロシアニン結晶28部を得た。得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を図1に示す。

【0035】合成例2

合成例1で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶10部を、振動ミルで150時間乾式粉碎した。得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を図2に示す。

【0036】合成例3

合成例2で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶4部を、5mmφガラスピーブ60部と共に、ベンジルアルコール17部中で、室温において48時間ボールミーリング処理した後、セラミックフィルターを用いて、酢酸エチル500部で洗浄し、クロロガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を図3に示す。

【0037】合成例4

0-フタロジトリル(BASF社製)100部とビペリジン10部とをクロルトルエン300部中にて、200℃において10時間攪拌しながら反応させ、赤紫色結晶を得た。更に、酸、アルカリにより洗浄した後、メタノール、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルビロリドンで洗浄した後、乾燥して、無金属フタロシアニンを得た。

【0038】合成例5

合成例4で得られた無金属フタロシアニン1部を0～5℃に冷却した。硫酸(9.5%濃度)20部に十分に溶解し、200部の水中に滴下し、再析出させた。これを濾過し、更に、アルカリ、メタノール、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルビロリドンで洗浄した後、乾燥してα型無金属フタロシアニン結晶を得た。得られた

α 型無金属フタロシアニン結晶の粉末X線回折図を図4に示す。

【0039】合成例6

合成例5で得られた α 型無金属フタロシアニン10部と x 型無金属フタロシアニン1部を磁性ボールミルで4日間攪拌し、 x 型無金属フタロシアニン結晶を得た。得られた x 型無金属フタロシアニン結晶の粉末X線回折図を図5に示す。

【0040】実施例1

合成例2で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶1.5部と合成例6で得られた x 型無金属フタロシアニン結晶1.5部を、5mmφガラスビーズ30部と共に、ベンジルアルコール15部中で、48時間ボールミリング処理した後、結晶を濾過し、乾燥して、クロロガリウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとからなるフタロシアニン混合結晶を得た。得られた混合結晶の粉末X線回折図を図6に示す。

【0041】実施例2

合成例1で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶1.5部と合成例6で得られた x 型無金属フタロシアニン結晶1.5部を、振動ミルで150時間粉碎した。得られたクロロガリウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとからなるフタロシアニン混合結晶3部を、5mmφガラスビーズ30部と共に、ベンジルアルコール15部中で、48時間ボールミリング処理した後、結晶を濾過し、酢酸エチルで洗浄した。この洗浄処理後のクロロガリウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとからなるフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図を図7に示す。

【0042】実施例3

合成例1で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶2部と合成例4で得られた無金属フタロシアニン1部を、自動乳鉢（商品名：Lab Mill UT-21型、ヤマト科学社製）で3時間粉碎し、得られたクロロガリウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとからなるフタロシアニン混合結晶3部を、さらに、5mmφガラスビーズ30部と共に、ベンジルアルコール15部中で、48時間ボールミリング処理した後、結晶を濾過し、酢酸エチルで洗浄処理した。この洗浄処理後のクロロガリウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとからなるフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図を図8に示す。

【0043】実施例4

8-ナイロン樹脂（商品名：ラッカマイド5003、大日本インキ化学工業社製）をメタノールおよびn-ブロパノールとからなる混合溶媒に溶解した塗布液を調製し、この塗布液を浸漬コーティング法で40mmφ×319mmのアルミニウムパイプに塗布し、135°Cにおいて10分間加熱乾燥し、膜厚0.5μmの下引き層を形成した。形成された下引き層の上に、実施例1のフタ

ロシアニン混合結晶3部を、ポリビニルブチラール樹脂（商品名：エスレックBM-1、積水化学工業社製）3部を、予めn-ブタノール100部に溶解した溶液に入れ混合し、20時間サンドミルで分散した後、n-ブタノールで希釈した後、得られた固形濃度3.5重量%の塗布液をリング塗布機により塗布し、100°Cにおいて10分間加熱乾燥し、膜厚0.4μmの電荷発生層を形成した。

【0044】さらに、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン4部をポリカーボネートZ樹脂6部と共にモノクロロベンゼン40部に溶解させ、得られた溶液を浸漬塗布法により、前記電荷発生層上に浸漬コーティング法で塗布し、115°Cにおいて60分加熱乾燥して、膜厚20μmの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作製した。

【0045】実施例5

実施例4において、実施例1のフタロシアニン混合結晶の代わりに、実施例2のフタロシアニン混合結晶3部を使用した以外は、実施例4と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0046】比較例1

実施例4において、実施例1のフタロシアニン混合結晶の代わりに、合成例3により得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶3部を使用した以外は、実施例4と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0047】比較例2

実施例4において、実施例1のフタロシアニン混合結晶の代わりに、合成例6により得られた x 型無金属フタロシアニン結晶3部を使用した以外は、実施例4と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0048】実施例6

実施例4において、実施例1のフタロシアニン混合結晶の代わりに、実施例3により得られたフタロシアニン混合結晶3部を使用した以外は、実施例4と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0049】比較例3

実施例4において、実施例1のフタロシアニン混合結晶の代わりに、合成例5により得られた α 型無金属フタロシアニン結晶3部を使用した以外は、実施例4と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0050】上記実施例4～6および比較例1～3の電子写真用感光体に対して、レーザープリンター改造スキヤナー(XP-11改造機：富士ゼロックス社製)を用いて、グリッド印加電圧-700Vのスコロトロン帶電器で帶電し(A)、780nmの半導体レーザーを用いて、1秒後に10ergs/cm²の光を照射して放電を行い(B)、さらに、3秒後に50ergs/cm²の赤色LED光を照射して除電を行う(C)というプロセスによって、各部の電位を測定した。また、5000

11

回繰り返し帶電後の測定も行った。なお、(A)の電位 V_H が高いほど、感光体の受容電位が高いので、コントラストを高くとることができ、(B)の電位 V_L は低いほど高感度であり、(C)の電位 V_{RP} は低いほど残留電位が少なく、画像メモリーやカブリが少ない感光体と評価される。さらに、これらの電子写真感光体をレーザー*

12

*プリンター(XP-11:富士ゼロックス社製)に装着し、プリント操作を行い、得られた画像について、画質評価を行った。それらの結果を表1に示す。

【0051】

【表1】

	初期特性(1回)			維持特性(5000回)			画質特性
	電位(A) V_H (V)	電位(B) V_L (V)	電位(C) V_{RP} (V)	電位(A) V_H (V)	電位(B) V_L (V)	電位(C) V_{RP} (V)	
実施例4	-690	-95	-15	-685	-80	-10	良好
実施例5	-690	-100	-20	-685	-85	-15	良好
実施例6	-690	-130	-65	-680	-120	-55	良好
比較例1	-690	-95	-15	-675	-75	-5	黒点発生
比較例2	-685	-160	-50	-670	-140	-35	良好
比較例3	-695	-355	-250	-655	-300	-205	良好

【0052】

【発明の効果】本発明のクロロガリウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとからなるフタロシアニン混合結晶は、電荷発生材料として優れた特性を有し、また、樹脂中での分散性に優れ、分散液も安定である。したがって、このフタロシアニン混合結晶を使用した本発明の電子写真感光体は、高感度で、繰り返し使用しても電位変化が小さく電位保持性にも優れている。また、フタロシアニン混合結晶の分散性が優れ良好であるために、カブリや黒点等の画質欠陥がない良好な画質の画像を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 合成例1で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を示す。

20※ 【図2】 合成例2で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を示す。

【図3】 合成例3で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を示す。

【図4】 合成例5で得られた α 型無金属フタロシアニン結晶の粉末X線回折図を示す。

【図5】 合成例6で得られた γ 型無金属フタロシアニン結晶の粉末X線回折図を示す。

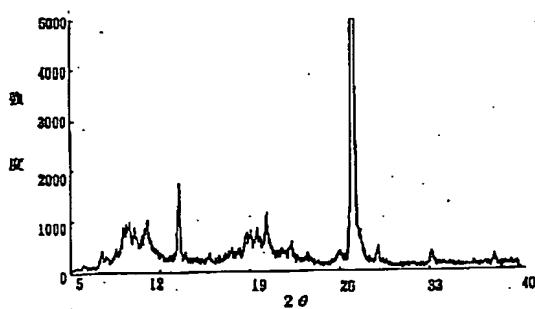
【図6】 実施例1のフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図を示す。

30 【図7】 実施例2のフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図を示す。

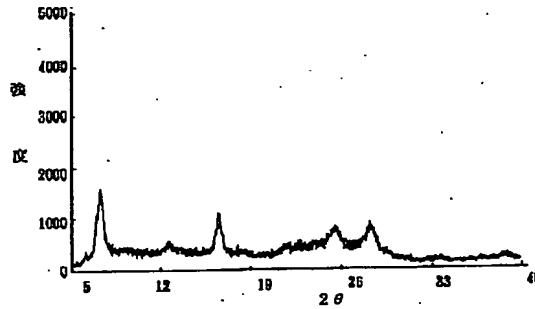
【図8】 実施例3のフタロシアニン混合結晶の粉末X線回折図を示す。

※

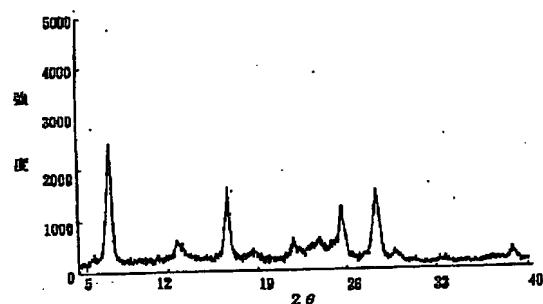
【図1】



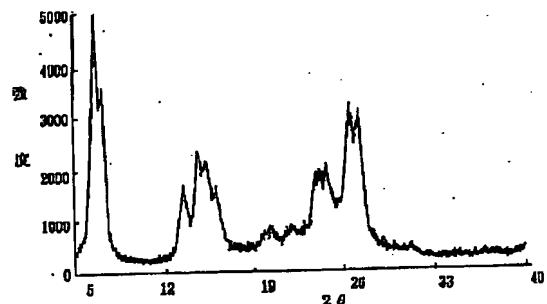
【図2】



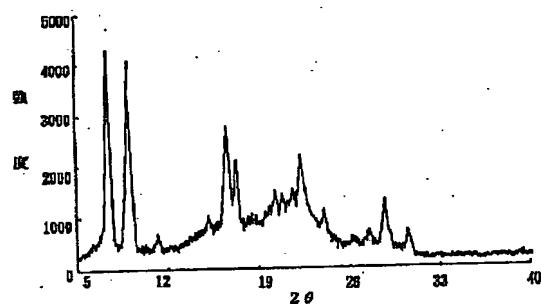
【図3】



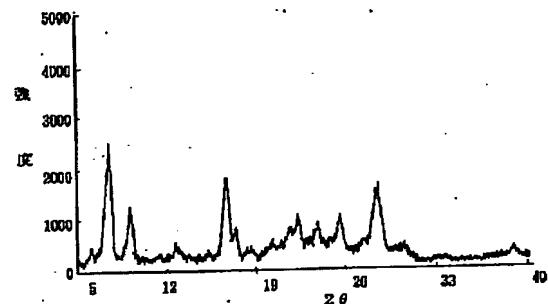
【図4】



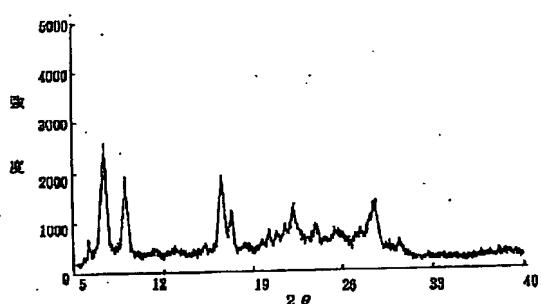
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

